



AUSLEGESCHRIFT

1240 854

Nummer: 1 240 854

Aktenzeichen: Sch 36014 IV b/12 o

Anmeldetag: 24. Oktober 1964

Auslegetag: 24. Mai 1967

1

Es ist bekannt, Dihydroisophoroncarbonsäurenitril (3-Cyan-3,5,5-trimethyl-1-cyclohexanon) durch Umsetzung von Isophoron und Blausäure in Gegenwart stark alkalischer, Cyanidionen bildender Katalysatoren herzustellen.

Zunächst wurde beschrieben, daß man ein Gemisch aus äquimolaren Mengen an Blausäure, Isophoron, Natriumcyanid und Natriumacetat in wäßrig-methanolischer Lösung mehrere Tage bei Raumtemperatur stehenlassen kann. Nach destillativer Aufarbeitung erhält man das Dihydroisophoroncarbonsäurenitril bei einem 65%igen Isophoronsatz in 75%iger Ausbeute. Es ist offensichtlich, daß eine solche Arbeitsweise für ein technisches Verfahren nicht in Betracht kommt (W. F. Whitmore und C. W. Roberts, J. org. Chem., Bd. 13, 1947, S. 31 bis 38).

Desgleichen sind andere Verfahren bekannt, bei denen Isophoron und Blausäure in Gegenwart von 0,1 Mol Natriumcyanid pro Mol Isophoron in wäßrig-methanolischer Lösung bei Temperaturen zwischen 45 und 60°C und Reaktionszeiten von 10 bis 20 Stunden umgesetzt werden, wobei Ausbeuten zwischen 75 und 85% erzielt werden. Diese sind aber ebenfalls nur für Laboratoriumsansätze gedacht (W. Hübeler, Dissertation an der Technischen Hochschule Aachen, 1962).

Nach einem anderen bekannten Verfahren führt man die Umsetzung von alicyclischen Olefinketonen zu den entsprechenden alicyclischen Cyanketonen in einem wesentlich höheren Temperaturbereich durch, und zwar zwischen 125 und 275°C, vorzugsweise zwischen 150 und 225°C. Die Reaktion erfolgt in Gegenwart von stark alkalischen, Cyanidionen bildenden Katalysatoren, die in Mengen zwischen 0,1 und 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsteilnehmer, zugesetzt werden müssen. Dieses Verfahren wird vorzugsweise diskontinuierlich durchgeführt, wobei ein Teil des Ketons zusammen mit dem Katalysator in einem heizbaren Behälter vorgelegt wird. Hierzu wird ein Gemisch aus Blausäure und Keton gegeben. Die Zugabegeschwindigkeit wird so eingestellt, daß konstante Reaktionsbedingungen und gleichbleibende Blausäurekonzentrationen aufrechterhalten werden. Temperaturen außerhalb des oben angegebenen Bereiches liefern hierbei unbedeutende oder unerwünschte Ergebnisse. Die Reaktion kann unter Zusatz eines stark polaren Lösungsmittels durchgeführt werden. So erhält man beispielsweise aus Isophoron und Blausäure in Dimethylacetamid und in Gegenwart von 1,15 Gewichtsprozent Kaliumcarbonat bei 160 bis 175°C in einer Ausbeute (Rohprodukt) von 70,5%

Verfahren zur Herstellung
von 3-Cyan-3,5,5-trimethylcyclohexanon aus
Isophoron und Blausäure

Anmelder:

Scholven-Chemie Aktiengesellschaft,
Gelsenkirchen-Buer

Als Erfinder benannt:

Dr. Karl Schmitt, Herne;

Dr. Josef Disteldorf, Wanne-Eickel;

Dr. Werner Hübel, Herne;

Dr. Klaus Rindtorff, Recklinghausen

2

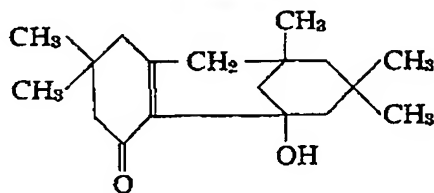
der Theorie Dihydroisophoroncarbonsäurenitril (deutsche Auslegeschrift 1 085 871).

Schließlich wurde auch schon vorgeschlagen, ein Gemisch aus Isophoron und Blausäure über einen auf festen Trägern aufgetragenen alkalischen Katalysator zu leiten, wobei die Blausäure in einer Menge eingesetzt wird, die etwa 10 Gewichtsprozent des Gesamteinsatzgemisches nicht überschreitet. Dieses vollkontinuierliche Festbettverfahren, das bei 50 bis 350°C arbeitet, liefert über 90%ige Ausbeuten an Dihydroisophoroncarbonsäurenitril.

Es wurde nun gefunden, daß man 3-Cyan-3,5,5-trimethylcyclohexanon in sehr hoher Ausbeute (über 95%) bei kurzen Reaktionszeiten und unter weitgehender Vermeidung von Nebenreaktionen aus Isophoron und Blausäure in Gegenwart alkalischer Katalysatoren bei Temperaturen von etwa 80 bis 250°C herstellen kann, wenn man den alkalischen Katalysator in Mengen von weniger als etwa 10⁻¹ bis etwa 10⁻³ Gewichtsprozent, bezogen auf das Reaktionsgemisch, einsetzt und in Abwesenheit eines Lösungsmittels arbeitet.

Abgesehen davon, daß bei niedrigen Alkalikonzentrationen die Gefahr der Blausäurepolymerisation herabgesetzt wird, werden auch weitere Nebenreaktionen vermieden. Isophoron bildet in Gegenwart von Alkali je nach Temperatur verschiedene Kondensations- bzw. Additionsprodukte. So wird beispielsweise Isophoron bei Temperaturen oberhalb 80°C

und höheren Alkalikonzentrationen zu folgendem Hydroxyketon umgesetzt:



Dieses Diisophoron kann aber auch bei einer niedrigen Alkalikonzentration von z. B. 0,1 Gewichtsprozent unter den Bedingungen, wie sie für die Umsetzung mit Blausäure erforderlich sind, noch in Ausbeuten bis zu 30% gebildet werden. Bei diskontinuierlichen Umsetzungen von Isophoron und Blausäure ist es deshalb zweckmäßig, auch bei den hier vorgeschlagenen niedrigen Alkaligehalten jeder Charge nach Zusatz des Katalysators noch vor dem Erwärmen auf die Reaktionstemperatur eine dem Alkali äquivalente Menge an Blausäure zuzusetzen, um die Nebenreaktion zum Diisophoron noch weiter zurückzudrängen. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise erübrigen sich solche Maßnahmen.

Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt jedoch darin, daß bei den vorgeschlagenen niedrigen Katalysatorkonzentrationen auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels jederzeit Homogenität der Reaktionsmischung gewährleistet ist, die besonders für eine kontinuierliche Verfahrensgestaltung von Bedeutung ist. Bei den höheren Katalysatorkonzentrationen der bekannten Verfahren läßt sich eine homogene Mischung nur durch Zusatz eines Lösungsmittels bzw. eines Lösungsmittelgemisches erreichen. Verzichtet man auf den Zusatz eines Lösungsmittels, so erhält man in den zuletzt genannten Fällen an der Oberfläche der nicht gelösten Cyanide aktive Zentren von hoher Alkalität, die in besonderem Maße zu den bereits oben erwähnten unerwünschten Nebenreaktionen führen.

Erfindungsgemäß können gegebenenfalls mit besonderem Vorteil Überschüsse an Isophoron angewandt werden, die dann als Lösungsmittel wirken.

Das handelsübliche Isophoron enthält aus Gleichgewichtsgründen bis zu 10% des isomeren β -Isophorons [3,5,5-Trimethylcyclohexen-(3)-on-(1)]. Bei höheren Temperaturen erfolgt in Gegenwart von Alkali die Einstellung des Gleichgewichtes sehr rasch, so daß bei der Umsetzung mit Blausäure auch der β -Isophoronanteil in das gewünschte 3-Cyan-3,5,5-trimethylcyclohexanon übergeführt wird. Es hat sich gezeigt, daß auch mit den hier vorgeschlagenen Katalysatormengen eine Umsetzung des β -Isophorons erreicht wird.

Die zur Reaktion erforderlichen Temperaturen liegen zwischen etwa 80 und 250°C, vorzugsweise zwischen etwa 110 und 200°C. Das Verfahren kann mit etwa gleichen Ausbeuten bei Normaldruck, erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden. Ein Unterdruck wird bei Blausäureumsetzungen in vielen Fällen angestrebt. Falls ein Überdruck gewünscht wird, empfiehlt es sich, diesen durch ein Inertgas (beispielsweise Stickstoff) zu erzeugen.

Als Katalysatoren sind grundsätzlich alle basischen Substanzen geeignet, die mit Blausäure unter den Reaktionsbedingungen Cyanidionen bilden. Besonders geeignet sind Alkalicyanide, -hydroxide und -alkoholate.

Auf Grund der Homogenität der vorliegenden Erfindung erreichten Homogenität der Reaktionsmischung ist das Verfahren besonders für eine kontinuierliche Arbeitsweise geeignet. Das Fließschema zeigt in 5 beispielsweiser Ausführungsform die Gestaltung einer kontinuierlich arbeitenden Anlage.

Isophoron und Blausäure werden aus den Vorratsbehältern A und B in den Reaktor R1 gepumpt. Gleichzeitig wird aus C eine 1%ige Lösung von Natriummethylat in Isophoron zudosiert. Das Molverhältnis Blausäure zu Isophoron ist hierbei zweckmäßig nicht größer als 1. Die Zugabe der Blausäure erfolgt vorteilhaft nicht zu rasch. Die HCN-Konzentration in der Reaktionsmischung im Reaktor R1 überschreitet zweckmäßig nicht den Wert 5 g/l. Arbeitet man unter Vakuum oder Normaldruck, so ist es vorteilhaft, den Reaktor R1 mit einem Rückflüßkühler zu versehen, über den das Isophoron zugeführt wird, das den aufsteigenden Dämpfen entgegenrieselt und somit ein Austragen von Blausäure verhindert. Entsprechend den zugepumpten Einsatzmengen wird ständig über die kaskadenförmig angeordneten Nachreaktoren RII und RIII, deren Gasräume nicht mit R1 in Verbindung stehen sollen, Reaktionsmischung 25 abgezogen und der Waschsäule W zugeführt. Dort strömt dem unten eingespeisten Reaktionsprodukt eine saure wäßrige Lösung, beispielsweise eine 0,5- bis 1%ige HNO₃-Lösung, entgegen, mit der der basische Katalysator ausgewaschen wird. Zur Erhöhung der Waschintensität kann die Waschsäule gegebenenfalls mit Füllkörpern gefüllt und/oder als Pulsierkolonne ausgebildet werden. Die am Kopf der Waschsäule austretende organische Phase wird in den Destillationskolonnen KI bis KIII in drei Fraktionen zerlegt, wobei Fraktion I, ein Isophoron-Wasser-Gemisch, erneut der Waschsäule W und Fraktion II, das überschüssige Isophoron, über den Vorratsbehälter A dem Reaktor R1 zugeführt wird. Am Kopf der Kolonne III fällt reines Dihydroisophoronsäurenitril an. Das nach dieser Erfindung gewonnene Ketonitril kann für die Herstellung von Diaminen und Aminoalkoholen, die Eingang in den Kunststoffsektor gefunden haben, verwendet werden.

Beispiele

1. Diskontinuierliche Arbeitsweise

In einen mit Rührung und Belüftung versehenen 100-l-Reaktor gibt man 50 l Isophoron, 20 ml Blausäure und 280 ml einer 15%igen methanolischen NaOH-Lösung. Man erwärmt den Reaktor auf 150°C und läßt innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig 12,5 l Blausäure zufließen. Nach einer weiteren Reaktionszeit von einer halben Stunde wird das Reaktionsprodukt durch eine mit 0,65%iger Salpetersäure gefüllte Waschsäule gepumpt und von dort einer Destillationskolonne zugeführt. Die Destillation liefert neben 10,3 kg nicht umgesetztem Isophoron 51,7 kg Dihydroisophoronsäurenitril und 1,6 kg Rückstand. Dies entspricht einer Ausbeute von 96,2%, bezogen auf umgesetztes Isophoron, und 97,9%, bezogen auf eingesetzte Blausäure.

2. Kontinuierliche Arbeitsweise

Aus den Vorlagen A, B und C in den im Fließschema mit R1 bezeichneten 100-l-Reaktor, der bei einer Temperatur von 140°C gehalten wird, werden stündlich 8,5 l Isophoron und 8,0 l einer Mischung

aus 21,5 l Isophoron und 10,5 l Blausäure eingepumpt. Gleichzeitig dosiert man pro Sekunde 1 l einer Lösung von 1,22 g Natriummethylat in 1 l Isophoron zu. Dieses entspricht einer Katalysatorkonzentration von 0,007 Gewichtsprozent. Nach Durchgang durch den Hauptreaktor R I mit einer durchschnittlichen Verweilzeit von 4 Stunden läuft das Umsetzungsprodukt durch die beiden 30-l-Reaktoren R II und R III in der Weise, daß eine Nachreaktionszeit von je einer Stunde erreicht wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in den Sumpf der Waschsäule W gegeben, in der ihm eine 0,65%ige Salpetersäure entgegenströmt. Die am Kopf der Waschsäule austretende organische Phase wird in der Destillationskolonne K I in ein Sumpfprodukt und ein Isophoron-Wassergemisch zerlegt, wobei letzteres erneut der Waschsäule W zugeführt, während ersteres in K II und K III in Isophoron, Dihydroisophoronsäurenitril und einen Rückstand aufgetrennt wird.

Am Kopf der Kolonne K II fallen stündlich 4,1 kg Isophoron an. Dies entspricht einem Umsatz von 70,1%. Die Ausbeute an Dihydroisophoronsäurenitril, das am Kopf der Kolonne K III abgezogen

wird, beträgt 10,9 kg, entsprechend 95,1%, bezogen auf umgesetztes Isophoron, oder 98,2%, bezogen auf eingesetzte Blausäure.

Patentansprüche:

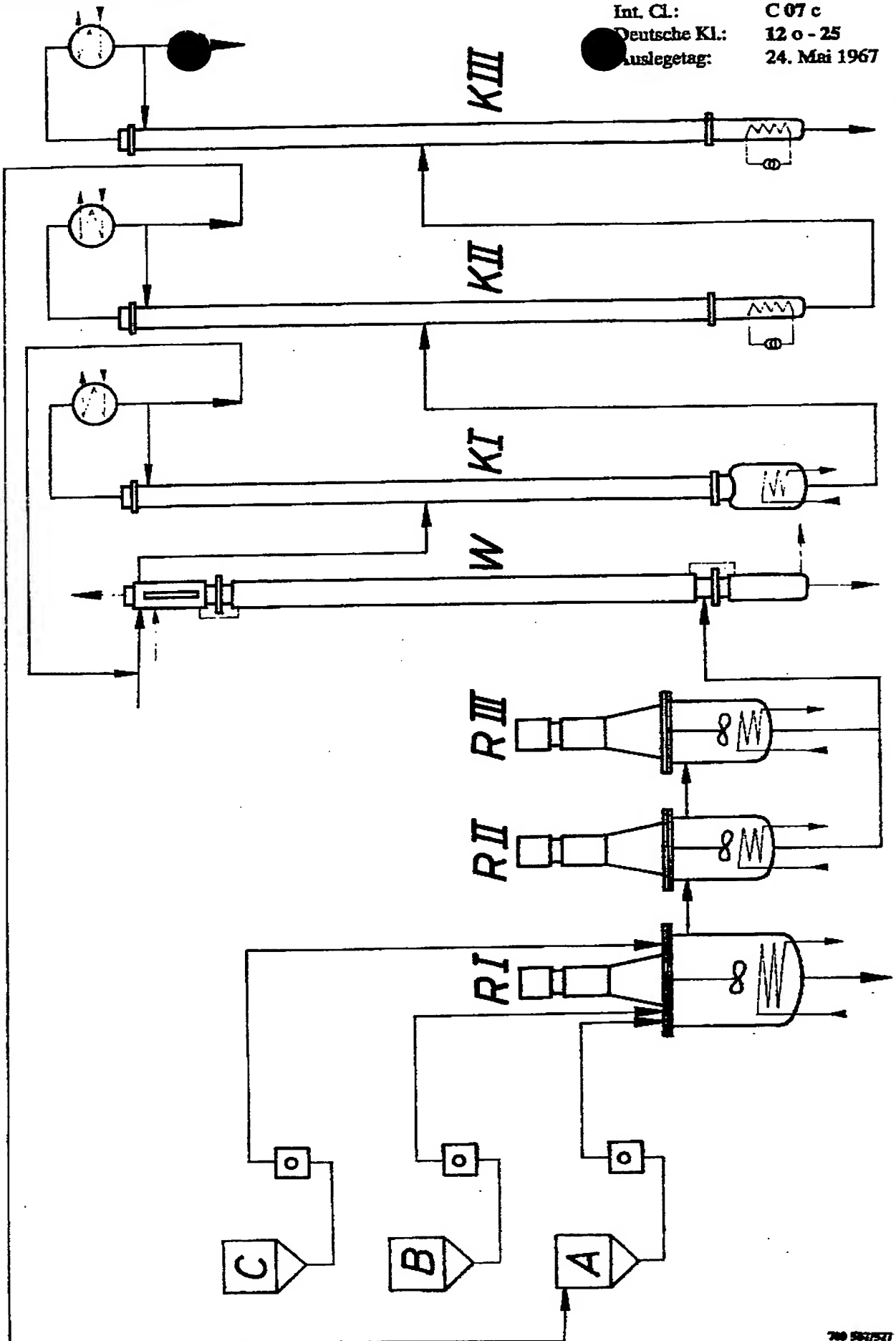
1. Verfahren zur Herstellung von 3-Cyan-3,5,5-trimethylcyclohexanon aus Isophoron und Blausäure in Gegenwart alkalischer Katalysatoren bei Temperaturen von etwa 80 bis 250°C, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in Mengen von weniger als etwa 10^{-1} bis etwa 10^{-3} Gewichtsprozent, bezogen auf das Reaktionsgemisch, eingesetzt und in Abwesenheit eines Lösungsmittels gearbeitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ohne Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart von Isophoronüberschuß arbeitet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei diskontinuierlicher Arbeitsweise dem Reaktionsgemisch vor Erwärmen auf die Reaktionstemperatur eine dem Alkali äquivalente Menge an Blausäure zugesetzt wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

BEST AVAILABLE COPY



Fließschema der Herstellung von Dihydronitrosobenzol